

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

3

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 530 599 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92114197.4**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 10/00**

22 Anmeldetag: **20.08.92**

30 Priorität: **30.08.91 DE 4128829**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.03.93 Patentblatt 93/10**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

72 Erfinder: **Kerth, Juergen, Dr.**  
**Wattenheimer Strasse 15**  
**W-6719 Carlsberg(DE)**  
Erfinder: **Hemmerich, Rainer, Dr.**  
**Veilchenweg 9**  
**W-6718 Grünstadt(DE)**  
Erfinder: **Koelle, Peter, Dr.**  
**An der Froschlache 19**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Mueller, Patrik, Dr.**  
**Johanniskreuzer Strasse 67**  
**W-6750 Kaiserslautern(DE)**

54 **Verfahren zum Herstellen von Homo- und Copolymerisaten des Propens mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems.**

57 Verfahren zum Herstellen von Polymerisaten des Propens mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems aus (1) einer Titankomponente, die auf einem feinteiligen, formgebenden Kieselgel basiert und Titan, Magnesium, Chlor sowie ein Benzolcarbonsäurederivat enthält, (2) einer Aluminiumkomponente sowie (3) einer Silankomponente. Charakteristikum ist der Einsatz einer Titankomponente (1), welche erhalten wird, indem man (1.1) zunächst (I) einen Trägerstoff herstellt aus (Ia) einem Kieselgel, das einen relativ hohen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, (Ib) einer magnesiumorganischen Verbindung und (Ic) einem gasförmigen Chlorierungsmittel, derart, daß man (1.1.1) zuerst (Ia) mit (Ib) umsetzt, (1.1.2) dann in das aus (1.1.1) Erhaltene (Ic) einleitet, (1.2) daraufhin ein festphasiges Zwischenprodukt herstellt aus (I), (II) einem Alkanol, (III) Titantetrachlorid sowie (IV) einem Phthalsäureabkömmling, derart, daß man (1.2.1) zuerst (I) mit (II) umsetzt, (1.2.2) anschließend in das aus (1.2.1) Resultierende (III) einbringt, mit der Maßgabe, daß bei (1.2.1) bzw. (1.2.2) auch (IV) eingebracht wird, (1.3) dann das aus (1.2) festphasig Resultierende mit Titantetrachlorid oder einer Titantetrachlorid/Kohlenwasserstoff-Mischung extrahiert und (1.4) schließlich das aus (1.3) festphasig Resultierende mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff wäscht.

EP 0 530 599 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Homopolymerisaten des Propens sowie Copolymerisaten des Propens mit untergeordneten Mengen anderer C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>-, insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>- $\alpha$ -Monoolefine durch Polymerisation, insbesondere durch Trockenphasenpolymerisation, des bzw. der Monomeren bei Temperaturen von 20 bis 160, insbesondere 50 bis 120 °C und Drücken von 1 bis 100, insbesondere 20 bis 70 bar, mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems aus

- (1) einer Titankomponente, die auf einem feinteiligen, formgebenden Kieselgel basiert und Titan, Magnesium, Chlor sowie ein Benzolcarbonsäurederivat enthält,
- (2) einer Aluminiumkomponente der Formel

Al R<sub>3</sub>,

worin steht

R für einen nicht mehr als 8, insbesondere nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, sowie

- (3) einer Silankomponente der Formel

R<sub>n</sub><sup>1</sup> Si(OR<sup>2</sup>)<sub>4-n</sub>,

worin stehen

R<sup>1</sup> für einen nicht mehr als 16, vorzugsweise nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest gesättigt-aliphatischer und/oder aromatischer Natur,

R<sup>2</sup> für einen nicht mehr als 15, vorzugsweise nicht mehr als 8, und insbesondere nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, und

n für eine Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise von 0 bis 2, und insbesondere die Zahl 1 oder 2,

mit den Maßgaben, daß das Atomverhältnis Titan aus der Titankomponente (1) : Aluminium aus der Aluminiumkomponente (2) 1 : 10 bis 1 : 800, insbesondere 1 : 20 bis 1 : 300, und das Molverhältnis Aluminiumkomponente (2) : Silankomponente (3) 1 : 0,01 bis 1 : 0,8, insbesondere 1 : 0,02 bis 1 : 0,5 beträgt.

Polymerisationsverfahren dieser Art sind bekannt; ihre Besonderheit gegenüber vergleichbaren anderen Verfahren liegt in der speziellen Ausgestaltung des Katalysatorsystems, wobei als Prototyp für den vorliegenden Fall das aus der EP-A 306 867 bekannte Verfahren genannt werden kann.

Die speziellen Ausgestaltungen der Katalysatorsysteme werden vorgenommen, um bestimmte Ziele zu erreichen, wie die folgenden:

Das Katalysatorsystem soll leicht herstellbar sein und eine hohe Ausbeute an Polymerisat liefern, welches einen möglichst großen isotaktischen Anteil zu enthalten hat. Das Katalysatorsystem soll darüber hinaus Polymerisate mit speziellen morphologischen Eigenschaften erzeugen, etwa im Sinne einer einheitlichen Korngröße und/oder einer Verringerung der Feinstkornanteile und/oder eines hohen Schüttgewichts. Neben diesen für die Beherrschung der Polymerisationssysteme, die Aufarbeitung der Polymerisate und/oder ihre Verarbeitung wichtigen Parametern ist auch ein niedriger Halogengehalt des Polymerisats - besonders im Hinblick auf Korrosionsprobleme - von Bedeutung, was durch Steigerung der Polymerausbeute und/oder ein Katalysatorsystem zu erreichen ist, welches möglichst wenig Halogen enthält.

In der EP-A 306 867 wird nun ein Katalysatorsystem aus einer Titan-, einer Aluminium- und einer Silankomponente beschrieben, wobei die Titankomponente aus einem speziellen Trägerstoff, einem bestimmten Alkanol, Titanetrachlorid und einem speziell ausgewählten Phthalsäureabkömmling besteht. Bei der Herstellung dieser Titankomponente müssen jedoch mehrmalig Zwischenstufen isoliert werden, was verfahrenstechnische Nachteile mit sich bringt. Weiterhin ist die Polymerausbeute noch nicht zufriedenstellend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuweichen.

Es wurde gefunden, daß die gestellte Aufgabe gelöst werden kann mit einem Katalysatorsystem, das eine aus (I) einem speziellen Trägerstoff, der in definierter Weise aus (Ia) einem bestimmten feinteiligen Kieselgel, das einen relativ hohen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, (Ib) einer bestimmten magnesiumorganischen Verbindung und (Ic) einem bestimmten gasförmigen Chlorierungsmittel erhalten worden ist, sowie (II) einem bestimmten Alkanol, (III) Titanetrachlorid sowie (IV) einem speziell ausgewählten Phthalsäureabkömmling in besonderer Weise hergestellte Titankomponente (1) enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zum Herstellen von Homopolymerisaten des Propens sowie Copolymerisaten des Propens mit untergeordneten Mengen anderer C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub> -, insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>- $\alpha$ -Monoolefine durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei Temperaturen von 20 bis 160, insbesondere 50 bis 120 °C und Drücken von 1 bis 100, insbesondere 20 bis

70 bar, mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems aus

- (1) einer Titankomponente, die auf einem feinteiligen, formgebenden Kieselgel basiert und Titan, Magnesium, Chlor sowie ein Benzolcarbonsäurederivat enthält,
- (2) einer Aluminiumkomponente der Formel



worin steht

R für einen nicht mehr als 8, insbesondere nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, sowie

- (3) einer Silankomponente der Formel



worin stehen

R<sup>1</sup> für einen nicht mehr als 16, vorzugsweise nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest gesättigt-aliphatischer und/oder aromatischer Natur

R<sup>2</sup> für einen nicht mehr als 15, vorzugsweise nicht mehr als 8, und insbesondere nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, und

n für eine Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise von 0 bis 2, und insbesondere die Zahl 1 oder 2,

mit den Maßgaben, daß das Atomverhältnis Titan aus der Titankomponente (1) : Aluminium aus der Aluminiumkomponente (2) 1 : 10 bis 1 : 800, insbesondere 1 : 20 bis 1 : 300 und das Molverhältnis Aluminiumkomponente (2) : Silankomponente (3) 1 : 0,01 bis 1 : 0,8, insbesondere 1 : 0,02 bis 1 : 0,5 beträgt.

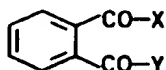
Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Titankomponente (1) eine solche einsetzt, die erhalten wird, indem man zunächst

(1.1) in einer ersten Stufe (I) einen Trägerstoff herstellt aus (Ia) einem feinteiligen Kieselgel, das das einen Teilchendurchmesser von 1 bis 1000, vorzugsweise 5 bis 500 und insbesondere 10 bis 200 µm, ein Porenvolumen von 0,3 bis 5,0, insbesondere 1,0 bis 3,0 cm<sup>3</sup>/g, eine Oberfläche von 100 bis 1000, insbesondere 200 bis 500 m<sup>2</sup>/g besitzt, die Formel SiO<sub>2</sub> · a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - worin a steht für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2, insbesondere 0 bis 0,5 - hat und einen solchen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, daß es bei einer Temperatur von 1000 °C im Verlauf von 0,5 Stunden 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10 Gew.% - bezogen auf das anfängliche Gesamtgewicht des Kieselgels - Wasser verliert, (Ib) einer magnesiumorganischen Verbindung der Formel MgR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> - worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen für einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylrest - und (Ic) einem gasförmigen Chlorierungsmittel der Formel ClZ - worin Z steht für Cl oder H, vorzugsweise H -, derart, daß man zuerst

(1.1.1) in einer ersten Unterstufe in einem flüssigen inerten Kohlenwasserstoff, insbesondere einem Alkan, unter ständiger Durchmischung bei einer Temperatur von 10 bis 120, insbesondere 20 bis 100 °C das feinteilige Kieselgel (Ia) und die magnesiumorganische Verbindung (Ib) zusammenbringt, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 10 Molteile Silicium des Kieselgels (Ia) 1 bis 10, insbesondere 1,5 bis 5 Molteile der magnesiumorganischen Verbindung (Ib), und das Zusammengebrachte bevorzugt während 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 2 Stunden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 140, insbesondere 60 bis 90 °C, hält, dann

(1.1.2) in einer zweiten Unterstufe unter ständiger Durchmischung vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von -20 bis +80, insbesondere 0 bis +60 °C, in das aus der ersten Unterstufe Erhaltene das gasförmige Chlorierungsmittel (Ic) einleitet, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil der magnesiumorganischen Verbindung (Ib) 2 bis 40, insbesondere 5 bis 20 Molteile des Chlorierungsmittels (Ic), das Ganze bevorzugt 0,5 bis 5, insbesondere 0,5 bis 1 Stunden bei einer Temperatur in dem genannten Bereich beläßt, daraufhin

(1.2) in einer zweiten Stufe ein festphasiges Zwischenprodukt herstellt aus (I) dem in der ersten Stufe erhaltenen Trägerstoff, (II) einem C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkanol, insbesondere Ethanol, (III) Titanatetrachlorid sowie (IV) einem Phthalsäureabkömmling der Formel



worin stehen X und Y gemeinsam für Sauerstoff oder X sowie Y für Chlor oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoxyrest, insbesondere für einen Butoxyrest, derart, daß man zuerst (1.2.1) in einer ersten Unterstufe in einem flüssigen inerten Kohlenwasserstoff, insbesondere einem Alkan, unter ständiger Durchmischung vorzugsweise bei Raumtemperatur den Trägerstoff (I) und das Alkanol (II) zusammenbringt, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 1 bis 5, insbesondere 2,5 bis 3,5 Molteile des Alkanols (II), und das Zusammengebrachte während vorzugsweise 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 2 Stunden bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 140, insbesondere 70 bis 90 °C hält, anschließend

(1.2.2.) in einer zweiten Unterstufe unter ständiger Durchmischung vorzugsweise bei Raumtemperatur in das aus der ersten Unterstufe resultierende Reaktionsgemisch das Titantetrachlorid (III) einbringt, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 2 bis 20, insbesondere 4 bis 8 Molteile des Titantetrachlorids (III), das Zusammengebrachte bevorzugt während 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 2 Stunden vorzugsweise auf einer Temperatur im Bereich von 10 bis 150, insbesondere 90 bis 120 °C hält, mit der Maßgabe, daß zumindest im Zuge einer der Unterstufen (1.2.1) oder (1.2.2) der Phthalsäureabkömmling (IV) eingebracht wird, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,4, insbesondere 0,25 bis 0,35 Molteile des Phthalsäureabkömmlings (IV), dann

(1.3) in einer dritten Stufe das aus der zweiten Stufe erhaltene festphasige Zwischenprodukt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150, insbesondere 115 bis 135 °C, während einer Zeitspanne von 0,2 bis 5, insbesondere 1,5 bis 3 Stunden einer ein- oder mehrstufigen oder kontinuierlichen Extraktion mit Titantetrachlorid oder einer Mischung aus Titantetrachlorid und einem bis zu 12, vorzugsweise bis zu 10 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylbenzol, insbesondere Ethylbenzol, deren Gewichtsanteil an Titantetrachlorid mindestens 5, insbesondere mindestens 10 Gew.-%, beträgt, unterzieht, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 10 Gewichtsteile des aus der zweiten Stufe erhaltenen festphasigen Zwischenprodukts insgesamt 10 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 800, insbesondere 40 bis 300 Gewichtsteile des Extraktionsmittels, und schließlich

(1.4) in einer vierten Stufe das in der dritten Stufe entstandene festphasige Produkt solange mit einem flüssigen inerten Kohlenwasserstoff, insbesondere einem Alkan, wäscht, bis der Kohlenwasserstoff weniger als 2, vorzugsweise weniger 1 Gew.% Titantetrachlorid enthält - und derart die Titankomponente (1) gewinnt.

Wie sich gezeigt hat, läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren mit besonders gutem Erfolg durchführen, wenn ein Katalysatorsystem eingesetzt wird, dessen Silankomponente (3) eine solche ist, in deren Formel



stehen

R<sup>1</sup> für einen Phenylrest oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-phenylrest, vorzugsweise Methyl-phenylrest oder Ethyl-phenylrest und vor allem einen p-Methyl-phenylrest,

R<sup>2</sup> für einen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, vor allem einen Methyl- oder Ethylrest, und

n für die Zahl 1 oder 2

Zu dem erfindungsgemäßen Verfahren ist im einzelnen das folgende zu bemerken:

Das Polymerisationsverfahren als solches kann - unter Beachtung der kennzeichnenden Besonderheit - in praktisch allen einschlägig üblichen technologischen Ausgestaltungen durchgeführt werden, etwa als diskontinuierliches, taktweises oder - insbesondere - kontinuierliches Verfahren, bevorzugt als Suspensionspolymerisationsverfahren. Die erwähnten technologischen Ausgestaltungen - mit anderen Worten: die technologischen Varianten der Polymerisation von  $\alpha$ -Monoolefinen nach Ziegler-Natta - sind aus der Literatur und Praxis wohlbekannt, so daß sich nähere Ausführungen zu ihnen erübrigen.

Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, daß sich beim erfindungsgemäßen Verfahren auch die Molekulargewichte der Polymerisate durch die einschlägig üblichen Maßnahmen regeln lassen, z.B. mittels Reglern, wie insbesondere Wasserstoff.

Was die stoffliche Seite des neuen Katalysatorsystems betrifft, ist im einzelnen das folgende zu sagen:

(1) Das zur Herstellung der Titankomponente einzusetzende kleinteilige Kieselgel (Ia) wird im allgemeinen ein Alumosilikat oder - insbesondere - ein Siliciumdioxid sein; wichtig ist, daß es die geforderten Eigenschaften besitzt. Wie sich gezeigt hat, sind die der gegebenen Spezifikation entsprechenden im Handel erhältlichen, für Trägerstoffe einschlägig üblichen Kieselgele gut geeignet. Von besonderer Bedeutung ist, daß das Kieselgel einen solchen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, daß es bei einer Tempera-

tur von 1000°C Verlauf von 0,5 Stunden 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 4 bis 10 Gew.% - bezogen auf das anfängliche Gesamtgewicht des Kieselgels - Wasser verliert (Meßmethode: Differential-Thermogravimetrie.)

Die gleichfalls einzusetzende magnesiumorganische Verbindung (Ib) kann z.B. Dibutylmagnesium, Dihexylmagnesium und insbesondere Butyloctylmagnesium sein.

Das ferner einzusetzende gasförmige Chlorierungsmittel (Ic) sollte möglichst trocken und rein sein; es besteht aus Chlor oder insbesondere Chlorwasserstoff.

Der als Hilfsstoff dienende flüssige inerte Kohlenwasserstoff kann ein Kohlenwasserstoff der Art sein, die üblicherweise mit Titankomponenten für Katalysatorsysteme des Ziegler-Natta-Typs ohne Schaden für das Katalysatorsystem bzw. dessen Titankomponente zusammengebracht wird. Als Beispiele für geeignete Kohlenwasserstoffe seien genannt: Pentane, Hexane, Heptane, Benzine und Cyclohexan.

Die zur Herstellung der Titankomponente (1) einzusetzenden Alkanole (II) können handelsübliche sein; sie sollten vorteilhafterweise relativ hohe Reinheitsgrade aufweisen. Gut geeignet sind z.B. Ethanol, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl- oder tert.-Butylalkohol; besonders geeignet ist Ethanol.

Das zur Herstellung der Titankomponente (1) ebenfalls einzusetzende Titan-tetrachlorid (III) sollte ein bei Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen übliches sein; der gegebenenfalls im Gemisch mit dem Titan-tetrachlorid einzusetzende Kohlenwasserstoff sollte möglichst rein und trocken sein.

Auch der einzusetzende, oben näher definierte Phthalsäureabkömmling (IV) kann ein handelsüblicher sein; er sollte vorteilhafterweise einen hohen Reinheitsgrad aufweisen. Wie sich gezeigt hat, ist für den erfindungsgemäßen Zweck ganz besonders gut geeignet der Phthalsäuredibutylester; aber auch andere Phthalsäuredialkylester sowie Phthalsäureanhydrid und Phthalsäuredichlorid sind geeignet.

Der zur Herstellung der Titankomponente (1) in Stufe (1.4) einzusetzende Kohlenwasserstoff kann ebenfalls ein üblicher sein; er sollte vorteilhafterweise einen relativ hohen Reinheitsgrad aufweisen.

Die Herstellung der Titankomponente (1) ist einfach und für den Fachmann ohne Erläuterungen möglich. Zu den Stufen (1.1) und (1.2) ist lediglich zu erwähnen, daß keine Isolierung des jeweils resultierenden Feststoffs erfolgt, und es ist insbesondere darauf zu achten, daß in der Stufe (1.1.2) die gesamte flüssige Phase im Reaktionsgefäß verbleibt und ohne Abtrennung der flüssigen Phase zur Stufe (1.2) übergegangen wird.

In der Stufe (1.1.2) sollte das festphasige Zwischenprodukt mit mindestens 5 % der flüssigen Phase benetzt bleiben und sollte keinesfalls trocken isoliert werden.

In der Stufe (1.3) kann das festphasige Zwischenprodukt isoliert werden, beispielsweise durch Filtration, es sollte aber nicht getrocknet werden.

(2) Als Aluminiumkomponenten (2) mit der angegebenen Formel kommen die einschlägig üblichen, dieser Formel gehorchenden in Betracht; sie sind aus Literatur und Praxis so wohlbekannt, daß auf sie nicht näher eingegangen zu werden braucht. Als herausragender Vertreter sei beispielsweise genannt Triethylaluminium.

(3) Die das Katalysatorsystem vervollständigende Silankomponente (3) ist insbesondere ein Trialkoxyalkylphenylsilan oder ein Dialkoxydialkylphenylsilan der angegebenen Formel. Als herausragende Vertreter sind zu nennen das Triethoxytoluylsilan sowie das Dimethoxyditoluylsilan; ferner seien beispielsweise genannt Triethoxyethyl-phenylsilan, Trimethoxytoluylsilan sowie Diethoxyditoluylsilan.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, Homo- und Copolymerisate, z.B. des binären oder ternären Typs, - auch Blockcopolymerisate - des Propens mit untergeordneten Mengen anderer C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>- $\alpha$ -Monoolefine in vorteilhafter Weise herzustellen, wobei besonders geeignete zu polymerisierende  $\alpha$ -Monoolefine als Comonomere Ethen, Buten-1, 4-Methylpenten-1 und Hexen-1 sind; es eignen sich aber auch z.B. n-Okten-1, n-Decen-1 sowie n-Dodecen-1.

## Beispiel 1

### Herstellung von Polypropylen

#### a) Herstellen der Titankomponente (1)

Es wurde so verfahren, daß man zunächst

(1.1) in einer ersten Stufe (I) einen Trägerstoff herstellte aus (Ia) einem feinteiligen Kieselgel, das einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45  $\mu$ m, ein Porenvolumen von 1,75 cm<sup>3</sup>/g, eine Oberfläche von 320 m<sup>2</sup>/g besaß, die Formel SiO<sub>2</sub> hatte und einen solchen Feuchtigkeitsgehalt aufwies, daß es bei einer Temperatur von 1000°C im Verlauf von 0,5 Stunden 7,4 Gew.% - bezogen auf das anfängliche Gesamtgewicht des Kieselgels - Wasser verlor (Meßmethode: Differential-Thermogravimetrie), (Ib) Butyl-

octylmagnesium und (Ic) Chlorwasserstoff, derart, daß man zuerst

(1.1.1) in einer ersten Unterstufe in n-Heptan, unter ständiger Durchmischung mittels Rühren bei Raumtemperatur das feinteilige Kieselgel (Ia) und die magnesiumorganische Verbindung (Ib) zusammenbrachte, wobei mengenmäßig eingesetzt wurden auf 10 Molteile Silicium des Kieselgels (Ia) 5,0 Molteile der magnesiumorganischen Verbindung (Ib), und das Zusammengebrachte während 1,5 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 90 °C hielt, dann

(1.1.2) in einer zweiten Unterstufe unter ständiger Durchmischung mittels Rühren bei einer Temperatur im Bereich von 20 °C in das aus der ersten Unterstufe Erhaltene das gasförmige Chlorierungsmittel (Ic) einleitete, wobei mengenmäßig eingesetzt wurden auf 1 Molteil der magnesiumorganischen Verbindung (Ib) 10 Molteile des Chlorierungsmittels (Ic) und das Ganze 0,5 Stunden bei einer Temperatur in dem genannten Bereich beließ, daraufhin

(1.2) in einer zweiten Stufe ein festphasiges Zwischenprodukt herstellte aus (I) dem in der ersten Stufe erhaltenen Trägerstoff, (II) Ethanol, (III) Titan-tetrachlorid sowie (IV) Phthalsäure-di-n-butylester, derart, daß man zuerst

(1.2.1) in einer ersten Unterstufe in n-Heptan unter ständiger Durchmischung mittels Rühren bei Raumtemperatur den Trägerstoff (I) und das Ethanol (II) zusammenbrachte - wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 3 Molteile des Ethanols (II) - und das Zusammengebrachte während 1,5 Stunden bei einer Temperatur im Bereich von 80 °C hielt, anschließend

(1.2.2) in einer zweiten Unterstufe unter ständiger Durchmischung mittels Rühren bei Raumtemperatur in das aus der ersten Unterstufe resultierende Reaktionsgemisch das Titan-tetrachlorid (III) einbrachte - wobei mengenmäßig eingesetzt wurden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 6 Molteile des Titan-tetrachlorids (III) - anschließend den Phthalsäuredi-n-butylester einbrachte - wobei mengenmäßig eingesetzt wurden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 0,30 Molteile des Phthalsäureesters (IV) - das aus der ersten Unterstufe Erhaltene - das Zusammengebrachte unter Rühren während 2 Stunden auf einer Temperatur im Bereich von 120 °C hielt, dann

(1.3) in einer dritten Stufe das aus der zweiten Stufe erhaltene festphasige Zwischenprodukt bei einer Temperatur von 125 °C während einer Zeitspanne von 2 Stunden einer kontinuierlichen Extraktion mit einer Mischung aus Titan-tetrachlorid und Ethylbenzol, deren Anteil an Titan-tetrachlorid 15 Gew.% betrug, unterzog - wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 10 Gew.-Teile des aus der zweiten Stufe erhaltenen festphasigen Zwischenprodukts 140 Gew.-Teile des Titan-tetrachlorid/Ethylbenzol-Gemischs - hierauf das entstandene festphasige Zwischenprodukt mittels Filtration isolierte und schließlich

(1.4) in einer vierten Stufe das in der dritten Stufe gewonnene festphasige Produkt solange mit n-Heptan wusch, bis das n-Heptan weniger als 0,3 Gew.% Titan-tetrachlorid enthielt - und derart die Titankomponente (1) gewann; sie enthielt 2,6 Gew.-% Titan, 9,7 Gew.-% Magnesium und 32,2 Gew.-% Chlor.

Zur Herstellung der Titankomponente wurden 14 Stunden benötigt.

#### b) Polymerisation

Ein Stahlautoklav von 10-l-Volumen, ausgerüstet mit einem Rührer, wurde mit 50 g Polypropenpulver, 10 mMol Aluminiumtriethyl (in Form einer 1-molaren Lösung in n-Heptan) als Aluminiumkomponente (2), 1 mMol Triethoxytoluylsilan (in Form einer 1-molaren Lösung in n-Heptan) als Silankomponente (3), 5 Normalliter Wasserstoff und schließlich 100 mg ( $\approx 0,05$  mMol Titan), der oben beschriebenen Titankomponente (1) bei 30 °C beschickt. Die Reaktortemperatur wurde binnen 10 Minuten auf 70 °C, der Reaktor-druck mittels Aufpressen von gasförmigem Propen in dieser Zeit auf 28 bar gebracht.

Die eigentliche Polymerisation wurde unter ständigem Rühren bei 70 °C und 28 bar während 2 Stunden durchgeführt, hierbei verbrauchtes Monomer wurde kontinuierlich durch frisches ersetzt.

#### Vergleichsbeispiel V1

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch sowohl in der Stufe (1.1.2) als auch in der Stufe (1.2.2) das festphasige Zwischenprodukt unter Abtrennung der flüssigen Phase isoliert und als isolierter Feststoff in der nächsten Stufe eingesetzt.

Zur Herstellung der Titankomponente wurden 24 Stunden benötigt. Zudem waren Einrichtungen zum Trocknen und zur Feststoffdosierung erforderlich. Die Produktivitäten der Katalysatorkomponenten (1), die heptanlöslichen Anteile (als Maß für die Isotaktizität), die Kornverteilungen und die Chlorgehalte der dabei erhaltenen Polypropylene sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

		Beispiel 1	Vgl.bsp.V1
Produktivität [g Polypropylen/g Katalysator]		20.000	17.000
Heptanlösliche Anteile [Gew.%]		1,6	1,6
Kornverteilung [mm]:	<0,25	3,6	4,5
	0,25-0,50	7,1	6,8
	0,50-1,00	25,0	28,6
	1,00-2,00	62,0	58,1
	>2,00	2,3	2,0
Chlorgehalt [ppm]		16	19

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Homopolymerisaten des Propens sowie Copolymerisaten des Propens mit untergeordneten Mengen anderer C<sub>2</sub>- bis C<sub>12</sub>- $\alpha$ -Monoolefine durch Polymerisation des bzw. der Monomeren bei Temperaturen von 20 bis 160 °C und Drücken von 1 bis 100 bar mittels eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems aus

(1) einer Titankomponente, die auf einem feinteiligen, formgebenden Kieselgel basiert und Titan, Magnesium, Chlor sowie ein Benzolcarbonsäurederivat enthält,

(2) einer Aluminiumkomponente der Formel



worin steht

R für einen nicht mehr als 8 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, sowie

(3) einer Silankomponente der Formel



worin stehen

R<sup>1</sup> für einen nicht mehr als 16 Kohlenstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest gesättigt-aliphatischer und/oder aromatischer Natur,

R<sup>2</sup> für einen nicht mehr als 15 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, und

n für eine Zahl von 0 bis 3,

mit den Maßgaben, daß das Atomverhältnis Titan aus der Titankomponente (1) : Aluminium aus der Aluminiumkomponente (2) 1 : 10 bis 1 : 800 und das Molverhältnis Aluminiumkomponente (2) : Silankomponente (3) 1 : 0,01 bis 1 : 0,8 beträgt, dadurch gekennzeichnet,

daß man als Titankomponente (1) eine solche einsetzt, die erhalten wird, indem man zunächst

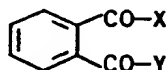
(1.1) in einer ersten Stufe (I) einen Trägerstoff herstellt aus (Ia) einem feinteiligen Kieselgel, das einen Teilchendurchmesser von 1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , ein Porenvolumen von 0,3 bis 5  $\text{cm}^3/\text{g}$ , eine Oberfläche von 100 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt, die Formel  $\text{SiO}_2 \cdot a \text{Al}_2\text{O}_3$  - worin a steht für eine Zahl im Bereich von 0 bis 2 - hat und einen solchen Feuchtigkeitsgehalt aufweist, daß es bei einer Temperatur von 1000 °C im Verlauf von 0,5 Stunden 1 bis 20 Gew.% - bezogen auf das anfängliche Gesamtgewicht des Kieselgels - Wasser verliert, (Ib) einer magnesiumorganischen Verbindung der Formel  $\text{MgR}^3\text{R}^4$  - worin R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> stehen für einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylrest - und (Ic) einem gasförmigen Chlorierungsmittel der Formel ClZ - worin Z steht für Cl oder H -, derart, daß man zuerst



(1.1.1) in einer ersten Unterstufe in einem flüssigen inerten Kohlenwasserstoff unter ständiger Durchmischung bei einer Temperatur von 10 bis 120°C das feinteilige Kieselgel (Ia) und die magnesiumorganische Verbindung (Ib) zusammenbringt, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 10 Molteile Silicium des Kieselgels (Ia) 1 bis 10 Molteile der magnesiumorganischen Verbindung (Ib), und das Zusammengebrachte dann

(1.1.2) in einer zweiten Unterstufe unter ständiger Durchmischung in das aus der ersten Unterstufe Erhaltene das gasförmige Chlorierungsmittel (Ic) einleitet, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil der magnesiumorganischen Verbindung (Ib) 2 bis 40 Molteile des Chlorierungsmittels (Ic), daraufhin

(1.2) in einer zweiten Stufe ein festphasiges Zwischenprodukt herstellt aus (I), dem in der ersten Stufe erhaltenen Trägerstoff, (II) einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkanol, (III) Titantetrachlorid sowie (IV) einem Phthalsäureabkömmling der Formel



worin stehen X und Y gemeinsam für Sauerstoff oder X sowie Y für Chlor oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoxyrest, derart, daß man zuerst

(1.2.1) in einer ersten Unterstufe in einem flüssigen inerten Kohlenwasserstoff unter ständiger Durchmischung den Trägerstoff (I) und das Alkanol (II) zusammenbringt, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 1 bis 5 Molteile des Alkanols (II) und das Zusammengebrachte anschließend

(1.2.2) in einer zweiten Unterstufe unter ständiger Durchmischung in das aus der ersten Unterstufe resultierende Reaktionsgemisch das Titantetrachlorid (III) einbringt, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 2 bis 20 Molteile des Titantetrachlorids (III),

mit der Maßgabe, daß zumindest im Zuge einer der Unterstufen (1.2.1) bis (1.2.2) der Phthalsäureabkömmling (IV) eingebracht wird, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 1 Molteil Magnesium des Trägerstoffs (I) 0,01 bis 1 Molteile des Phthalsäureabkömmlings (IV), dann

(1.3) in einer dritten Stufe das aus der zweiten Stufe erhaltene festphasige Zwischenprodukt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 150°C während einer Zeitspanne von 0,2 bis 5 Stunden einer ein- oder mehrstufigen oder kontinuierlichen Extraktion mit Titantetrachlorid oder einer Mischung aus Titantetrachlorid und einem bis zu 12 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylbenzol, deren Gewichtsanteil an Titantetrachlorid mindestens 5 % beträgt, unterzieht, wobei mengenmäßig eingesetzt werden auf 10 Gewichtsteile des aus der zweiten Stufe erhaltenen festphasigen Zwischenprodukts insgesamt 10 bis 1000 Gew.-Teile des Extraktionsmittels, und schließlich

(1.4) in einer vierten Stufe das in der dritten Stufe entstandene festphasige Produkt solange mit einem flüssigen inerten Kohlenwasserstoff wäscht, bis der Kohlenwasserstoff weniger als 2 Gew.% Titantetrachlorid enthält - und derart die Titankomponente (1) gewinnt.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysatorsystem eingesetzt wird, dessen Silankomponente (3) eine solche ist, in deren Formel



stehen

R<sup>1</sup> für einen Phenylrest oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-phenylrest,

R<sup>2</sup> für einen nicht mehr als 4 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylrest, und

n für die Zahl 1 oder 2.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysatorsystem eingesetzt wird, dessen Silankomponente (3) eine solche ist, in deren Formel



stehen

R<sup>1</sup> für einen Methyl-phenylrest oder Ethyl-phenylrest  
R<sup>2</sup> für einen Methyl- oder Ethyl-rest  
n für die Zahl 1 oder 2.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4197

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	EP-A-0 306 867 (BASF) *whole document* ---	1-2	C08F10/00
Y	EP-A-0 421 197 (BASF) * Seite 3, Zeile 19 - Seite 4, Zeile 5 * ---	1-2	
A	EP-A-0 427 080 (BASF) * Seite 3, Zeile 36 - Seite 4, Zeile 5 * * Seite 5, Zeile 21 - Zeile 34 * -----	1-2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 DEZEMBER 1992	Prüfer SCHMIDT H.R.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung F : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			